Zur Kenntnis der Schwefel-Verbindungen im Leuchtgase.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Armin Herrfurth
aus Kühren.

Leipzig.
Druck von Bruno Georgi.
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Beckmann und Ostwald.

Leipzig, den 12. Juni 1906.

Der Procancellar: Marx.

Meiner lieben Mutter
und
dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535720_0047

Inhalt.

Seite

Historisches 7

Die S-Verbindungen im Leuchtgase:

Schwefelwasserstoff 9

Schwefelkohlenstoff 9

Thiophen 11

Andere, noch nicht positiv nachgewiesene organische S-Verbindungen 13

Entschwefelungsverfahren 14

Versuche:

Apparat zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Leuchtgase 19

Gesamtschwefel-Bestimmungen 23

Entschwefelungsversuche durch Erhitzen des Gases 24

Verhalten heisser Metalle:

Heisses Eisen 25

Heisses Kupfer 25

Heisses Zink 26

Verhalten heissen Bleisuperoxydes 27

Verhalten heissen Bleichromates 27

Verhalten von Wasserstoffsuperoxyd und von Kaliumpermanganat 27

Verhalten von Brom und von rauchender Salpetersäure . 28

Entschwefelung mittelst alkoholischen Ammoniaks . . . 29

Entschwefelung mittelst alkoholischen Anilins 29

Entschwefelung mittelst alkoholischer Kalilauge 30

Entschwefelung mittelst Quecksilbersulfat- und Quecksilberacetatlösung 32

Versuche mit flüssiger Luft 34

Bestimmung der Kontraktion eines abgemessenen Wasserstoffvolumens durch flüssige Luft 35

Bestimmung der Kondensation des Leuchtgases durch flüssige Luft 38

Verhalten von reinem Thiophen gegen Quecksilberacetatlösung 39

Verhalten eines Gemisches von reinem Thiophen und reinem Schwefelkohlenstoff gegen Quecksilberacetat 41

Seite

Versuche mit Quecksilberacetat und reinem Benzol . . . 43
Versuche mit Quecksilbersulfat und reinem Benzol . . . 44
Versuche mit Quecksilbersulfat und einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Thiophen 48
Verhalten von Schwefelkohlenstoff gegen Thiophen . . . 48
Verhalten ausgeglühter Holzkohle gegen Schwefelkohlenstoff- und Thiophendämpfe, sowie gegen Leuchtgas . . 49
Zusammenfassung 50

Historisches.

Während man in Deutschland erst in neuerer Zeit beginnt, sich eingehender mit der „Schwefelfrage" des Leuchtgases zu beschäftigen, da man hier bald von der Harmlosigkeit der nach Entfernung von Schwefelwasserstoff im Gase noch verbleibenden Schwefelverbindungen in hygienischer Beziehung überzeugt war, tauchte diese Frage in England schon bald nach Einführung des Steinkohlengases zu Leuchtzwecken auf. Es hängt dies mit dem oft ganz erheblich grösseren Schwefelgehalte vieler englischer Kohlen gegenüber unseren deutschen zusammen, wodurch naturgemäss eine grössere Verunreinigung des englischen Gases bedingt ist.

Dieser Umstand rechtfertigt aber wohl kaum jene rigorosen Vorschriften, die das englische Parlament im Jahre 1860 erliess, und die in der Fachwelt unter dem Namen Gas Regulation Bill bekannt, um nicht zu sagen berüchtigt sind. [1])

Durch dieses Gesetz wurde u. a. in ziemlich willkürlicher Weise das Maximum des im gereinigten Gase noch verbleibenden Schwefels auf 45,76 g in 100 cbm festgesetzt.

Diese Bill bedeutete für die normale günstige Entwicklung der englischen Gasindustrie ein schweres Hemmnis. Alle Be-

[1]) S. Witzeck. Über d. S.-Verb. im Leuchtg. Diss. 1902 p. 2.

mühungen, insbesondere der grossen Londoner Gasgesellschaften, um Erhöhung des erlaubten Höchstgehaltes des Gases an Schwefel, blieben erfolglos.

Für was man Alles den geringen Schwefelgehalt des Leuchtgases verantwortlich machte, dafür sei nur jener für die Geschichte der Leuchtgasindustrie berühmt gewordene Fall erwähnt, der Ausgang der fünfziger Jahre des vorigen Jahrhunderts bekannt wurde.[1]) Hiernach sollte die bei der Verbrennung des Gases durch Oxydation der schwefligen Säure entstehende Schwefelsäure die Büchereinbände in der Bibliothek des Athenäum-Klubes zu London zerstört haben. —

In Deutschland misst man, wie schon oben gesagt, dem geringen Schwefelgehalte des gereinigten Gases in hygienischer Beziehung keinerlei Bedeutung bei. Erwähnt sei hier insbesondere ein Gutachten v. Pettenkofers.[2]) Dieser sagt u. a.: „Wenn nur soviel Schwefelwasserstoff im rohen Leuchtgase enthalten wäre wie Schwefelkohlenstoff, würde man lange Zeit den Schwefelgehalt gar nicht bemerkt haben. Bei diesem kommt es auch nicht darauf an, ob er 20 oder 70 g in 100 cbm beträgt. Hygienisch ist er in dieser Menge gar nicht zu beanstanden.“ —

Während zu Leuchtzwecken verhältnismässig nur geringe Mengen Gas verbraucht werden, die noch bedeutend abgenommen haben seit Einführung des Gasglühlichtes, hat man bei dem sich täglich steigernden Konsum des Gases zu Heizzwecken z. B. bei dem Betriebe der mehr und mehr Verbreitung findenden Gasmotore, mit ganz erheblich grösseren Gasvolumina zu rechnen. Hier wirkt aber schon ein geringer Schwefelgehalt, der in hygienischer Hinsicht nicht zu beanstanden wäre, ausser

[1]) J. f. Gasb. 1859 p. 266.

[2]) J. f. Gasb. 1885 p. 825.

ordentlich schädlich auf die mit den heissen Verbrennungsprodukten des Gases in Berührung kommenden Metallteile der Maschinen u. s. w. ein.

Dieser Umstand war die Veranlassung zu den neuerdings angestellten ausgedehnten Versuchen, die eine weitere Verringerung des Schwefelgehaltes des Gases, resp. eine vollkommene Entschwefelung desselben anstreben.

Die Schwefelverbindungen im Leuchtgase.

Der weitaus grösste Teil alles im rohen Gase vorhandenen Schwefels ist darin als Schwefelwasserstoff enthalten. Sein Nachweis geschieht leicht mittelst Bleiacetatlösung. Anfangs hielt man ihn für die einzige Schwefelverbindung des Leuchtgases und glaubte, als man bald Mittel zu seiner vollkommenen Entfernung gefunden hatte, dasselbe nun völlig schwefelfrei.

Im Jahre 1852 machte aber Letheby die Entdeckung, dass auch das vollständig von Schwefelwasserstoff befreite Gas noch Schwefel enthielt. Zu ungefähr derselben Zeit glückte es A. Vogel,[1]) Schwefelkohlenstoff darin nachzuweisen, und zwar, auf den Vorschlag v. Liebig's, mittelst der sog. Xanthogenreaktion.

Er leitete zu diesem Zwecke das getrocknete Gas durch alkoholische Kalilauge. (1 T. Atzkali in 3—4 T. absolutem Alkohol.) Hierbei wird der Schwefelkohlenstoff als Xanthogenat zurückgehalten:

$$CS_2 + KOH + C_2H_5.OH = S = C\begin{matrix} O.C_2H_5 \\ S.K \end{matrix} + H_2O$$

Kaliumxanthogenat

Säuert man diese Lösung nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols schwach mit Essigsäure an und fügt einige

[1]) Ann. d. Ch. u. Pharm. 86 (1853) p. 369.

Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu, so erhält man einen gelben Niederschlag von Kupferxanthogenat.

Für den Nachweis geringer Mengen von Schwefelkohlenstoff ist es nach Vogel[1]) besser, einen Teil der weingeistigen Kalilösung etwas einzudampfen und zu einer kochenden Lösung von salpetersaurem Blei zu geben. Bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff erhält man einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Waren aber nur Spuren von CS_2 vorhanden, so färbt sich die Lösung schwarz, ohne Bildung eines Niederschlages.

Zum Nachweis von Spuren von Schwefelkohlenstoff benutzt man auch vorteilhaft eine Lösung von Triäthylphosphin in Äther. Leitet man durch diese Lösung das getrocknete Gas, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst rot, und mit dem Verdunsten des Äthers scheiden sich schön rubinrote Kristalle aus:

$$P(C_2H_5)_3 + CS_2 = P(C_2H_5)_3 . CS_2 .$$

Man kann diese Kristalle im Vacuum trocknen und abwägen und so die Menge des Schwefelkohlenstoffes quantitativ bestimmen.

Dieses äusserst scharfe Verfahren zum Nachweis von CS_2 wurde von A. W. Hofmann[2]) angegeben.

Gegenüber der Menge des Schwefelwasserstoffes ist die des Schwefelkohlenstoffes nur verschwindend gering. Immerhin macht aber der aus letzterem stammende Schwefel noch $^6/_7$ des nach Abzug von Schwefelwasserstoff im Gase verbleibenden Schwefels aus.[3])

Die vollkommene Befreiung des Leuchtgases von Schwe-

[1]) Ann. d. Ch. u. Pharm. 86 (1853) p. 369.
[2]) Ann. d. Ch. u. Pharm. 115 (1860) p. 293.
[3]) Ch. C. B. 1903. II. p. 1350

felkohlenstoff ist nach Angaben Bunte's[1]) sehr schwer und technisch bisher noch nicht geglückt. —

Ferner ist als mit Bestimmtheit im Leuchtgase vorkommend zu erwähnen das Thiophen.

Nach V. Meyer[2]), dem Entdecker dieses Körpers, bildet sich dasselbe u. a. beim Ueberleiten von Leuchtgas oder Aethylen über heissen Schwefelkies.

Genauere Angaben über die Menge des Thiophens im Gase liegen nicht vor, da eine geeignete Methode für die Bestimmung desselben im Leuchtgase fehlt.

Ungefähr $^6/_7$ oder 85,7 % des nach Abzug von Schwefelwasserstoff noch im Gase verbleibenden Schwefels sind, wie schon erwähnt, als aus Schwefelkohlenstoff stammend zu betrachten. Man glaubt nun, dass ca. die Hälfte des noch übrigen Schwefels, also $^1/_{14}$ oder 7,15 % aus dem Thiophen herrühren.

Witzeck[3]) nimmt an, dass bei der grossen Aehnlichkeit der Dampfspannungen das Mengenverhältnis von Thiophen und Benzol im Gase annähernd dasselbe ist wie im Teerbenzol. Er bestimmt den Thiophengehalt im 90er Handelsbenzol und berechnet daraus, dass bei einem durchschnittlichen Gesamtschwefelgehalt von 35 g in 100 cbm Gas 7,5 % Schwefel als aus Thiophen stammend zu betrachten sind. Diese Zahl stimmt mit der oben genannten, 7,15 %, recht gut überein und dürfte wohl auch der Wahrheit sehr nahe kommen. (Unter „Gesamtschwefel" versteht man allgemein den Schwefelgehalt des „gereinigten Leuchtgases.")

Das Thiophen zeigt in seinem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol. Von charakteristischen Reaktionen desselben seien nur die folgenden genannt.

---

[1]) Ch. C. B. 1903. II. p. 1480.

[2]) Berl. Ber. 18 (1885) p. 217.

[3]) Ueber d. S.-Veb. im Leuchtg. Diss. 1902 p. 54.

Es liefert mit Isatin[1]) und konz. Schwefelsäure einen schönen dunkelblauen Farbstoff, das Indophenin:

$$\underset{\text{Isatin}}{C_8H_5.NO_2} + C_4H_4S = \underset{\text{Indophenin}}{C_{12}H_7.NOS} + H_2O.$$

Man löst zu diesem Zwecke eine Spur Isatin in der 30fachen Menge konz. Schwefelsäure und gibt einige Tropfen davon zu der auf Thiophen zu prüfenden Lösung. Diese Reaktion ist ausserordentlich empfindlich.

Behandelt man thiophenhaltige Lösungen, z. B. Teerbenzol mit Quecksilbersulfat[2]), so bildet sich ein unlösliches Additionsprodukt von der Zusammensetzung:

$$SO_4\left\langle\begin{matrix}Hg-O-Hg\\Hg-O-Hg\end{matrix}\right\rangle SO_4.SC_4H_4.$$

Dasselbe ist in heissem Wasser unlöslich, ebenso in Alkalien. Von Salzsäure wird es unter Thiophenabscheidung gespalten. Es beginnt bei 200° sich zu zersetzen.

Schneller als durch Quecksilbersulfat soll sich nach Dimroth[3]) das Thiophen abscheiden mittelst einer Lösung von Quecksilberoxyd in Essigsäure. Es scheidet sich hierbei ein weisses, feinkrystallinisches Pulver ab, das nach Dimroth aus Thiophendiquecksilberoxyaxetat $C_4H_2S\,(Hg.O.CO.CH_3)\,Hg.OH$ besteht. Dasselbe löst sich nur in Eisessig und krystallisiert daraus bei mehrtägigem Stehen in haarfeinen Nadeln aus. Es zersetzt sich bei etwa 270°.

Diese Verbindung dient, ebenso wie die vorhergehende mit Quecksilbersulfat erhaltene, zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung von Thiophen im Handelsbenzol.

Erwähnt sei ferner noch die sog. Liebermann'sche

---

[1]) Schmidt: Lehrb. d. pharm. Ch. 1901. II. p. 103.

[2]) Comp. Rend. 120 (1895) p. 628. Denigès. u. Ztschr. f. physik. Ch. [1897] 22 p. 613. Beckmann u. Schulten.

[3]) Berl. Ber. 32 (1899) p. 759.

Thiophenreaktion[1]). Diese beruht darauf, dass Thiophen mit Nitrososchwefelsäure unter Bildung des Farbstoffes $C_8H_5 . NS_2O_2$ reagiert. Die Schwefelsäure färbt sich hierbei erst grün, dann kornblumenblau.

Diese Reaktion galt früher als charakteristisch für Benzol. Sie wird aber, wie erwähnt, durch den Thiophengehalt der meisten Benzole bewirkt. Reinbenzole geben sie nicht.

Das Ausbleiben dieser Reaktion bei einem Benzol gelegentlich eines Vorlesungsversuches V. Meyers veranlasste diesen zu näheren Untersuchungen, im Verlauf deren er das Thiophen entdeckte[2]).

Wegen der grossen Aehnlichkeit, die das Thiophen und das Benzol sowohl in physikalischer wie in chemischer Hinsicht zeigen, ist es verhältnismässig schwer, vollkommen thiophenfreies Benzol darzustellen.

Weiterhin sind nun noch einige organische Schwefelverbindungen zu nennen, deren positiver Nachweis im Leuchtgase noch nicht geglückt ist, deren Anwesenheit man aber darin vermutet, da sie im Steinkohlenteer vorkommen. Es handelt sich hierbei um[3]):

Thiotolen,
Thioxen,
Merkaptane, (Aethyl-, Methyl-Merk.)
Schwefeläthyl,
Schwefelmethyl,
Rhodanwasserstoff,
Senföle,
Kohlenoxysulfid.

[1]) Berl. Ber. 20 (1887) p. 3231.
[2]) Berl. Ber. 16 (1883) p. 1465.
[3]) Schulz, Ch. d. Steinkhl.-Teers I. p. 18 f. (1900).

Ueber das letztere sagt Witzeck[1]) auf Grund eingehender Untersuchungen: „So wahrscheinlich das Vorkommen des Kohlenoxysulfides im rohen Leuchtgase ist, so unmöglich ist seine Existenz im gereinigten Gase, das keine Reaktion auf Schwefelwasserstoff zeigt. Denn gesetzt den Fall, Kohlenoxysulfid passierte die ganzen Reinigungsapparate, so würde es bei der fortwährenden Berührung mit Wasserdampf sich unbedingt zersetzen und als Schwefelwasserstoff nachzuweisen sein. Da aber eben Kohlenoxysulfid schon mit Wasser, mit dem es in Skrubber und Wascher in innigste Berührung kommt, sich so leicht umsetzt, da es ferner nach Berthelot mit wässrigem und gasförmigem Ammoniak sehr schnell unter Bildung von sulfoxycarbaminsaurem Ammon reagiert, so ist ein Verbleiben des primär gebildeten COS im Gase ausgeschlossen."

Der Schwefelgehalt dieser zuletzt genannten Verbindungen, soweit sie wirklich im Leuchtgase vorkommen, würde nun gemäss der Betrachtung auf S. 11 d. Abh. ca. 7,15 % alles im Gase vorkommenden Schwefels (abzüglich des aus Schwefelwasserstoff stammenden) betragen. Dies würde bei dem angenommenen durchschnittlichen Gesamtschwefelgehalte von 35 g in 100 cbm Gas 2,5 g Schwefel bedeuten, der aus den unbekannten Verbindungen herrührt.

Bei der ausserordentlichen Verdünnung, in der folglich jede einzelne dieser Verbindungen nur im Gase vorhanden sein kann, ist es begreiflich, dass ihre Isolierung und Charakterisierung auf grosse Schwierigkeiten stösst und bisher noch nicht geglückt ist.

Entschwefelungsverfahren.

Was zunächst die Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus dem rohen Leuchtgase betrifft, so bedient man sich hierzu

[1]) Ueber d. S.-Verb. im L.-Gas. (1902) p. 72.

zweier Methoden, die im Prinzip bis heute dieselben geblieben sind, wie sie schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts angewandt wurden. Es ist dies die Reinigung mit natürlichem oder künstlichem Ferrihydroxyd und die mit gelöschtem Kalk.

Während man in Deutschland meist der ersteren den Vorzug gibt,[1] bedient man sich in England fast ausschliesslich der letzteren. Zuweilen werden auch beide Verfahren kombiniert.

Beide Methoden haben im Laufe der Zeit mancherlei Anderungen und Verbesserungen erfahren. So hat z. B. Burschell[2], in neuester Zeit vorgeschlagen, das von Ammoniak befreite Gas mit einer Auflösung von Eisenoxydsalz zu waschen. Ein Zusatz von Kupfersalz soll hierbei die Oxydation von H_2S beschleunigen. —

Durch beide Verfahren wird eine vollkommene Befreiung des Gases von Schwefelwasserstoff erreicht. —

Von den im Laufe der Zeit vorgeschlagenen Reinigungsmethoden, die die Entfernung der nicht als Schwefelwasserstoff im Gase vorkommenden Schwefelverbindungen bezwecken, seien hier nur die wichtigsten genannt.[3])

Das bei der Kalkreinigung entstehende Schwefelcalcium zeigt auch eine geringe Aufnahmefähigkeit für Schwefelkohlenstoff. Diese steigert sich, wenn man das Schwefelcalcium durch Liegen an der Luft in mehrfach Schwefelcalcium überführt. Sie erreicht ihren Höhepunkt, wenn man das Gas vor der Reinigung mit Sauerstoff[4]) oder Luft[5]) mischt, wodurch das Calciumsulfhydrat $Ca(SH)_2$ in Calciumoxysulfhydrat (CaOH . SH) verwandelt wird.[6]) —

[1]) Ch. C. B. 1903. II p. 1480. Bunte.
[2]) D. R. P. 144004, 1902.
[3]) Vergl. Witzek, Ueber d. S-Verb. im L-Gas. p. 10f.
[4]) J. f. Gasb. 1889, p. 403.
[5]) J. f. Gasb. 1892, p. 59.
[6]) Fischer, Handb. d. chem. Technol. 1900, p. 87.

Von verschiedenen Seiten wurde vorgeschlagen das Gas, gewöhnlich mit Wasserdampf gemischt, über rot glühendes Eisen zu leiten, so von Thompson[1]) und von Harcourt.[2]) In der Tat lässt sich das Gas auf diese Weise, wie spätere Versuche zeigen werden, unter geeigneten Bedingungen vollkommen entschwefeln.

Lugo und Lees[3]) suchten dieses Ziel durch blosses Erhitzen des Gases zu erreichen. Sie mischten dasselbe zu diesem Zwecke mit 1 bis 2 % Luft und erhitzten es dann auf 250°.

Ilosva[4]) leitete es durch eine mit Asbest gefüllte, auf dunkle Rotglut erhitzte Glasröhre. Die organischen Schwefelverbindungen sollen sich hierbei unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzen.

Weiter sind zur Entschwefelung vorgeschlagen worden glühende Sulfate der Erdalkalien, z. B. Gips, unter gleichzeitiger Verminderung des Gasdruckes,[5]) Calciumoxychlorid oder Saline-Mutterlauge,[6]) schweflige Säure in Gasform oder in Lösung,[7]) Weldon-Schlamm,[8]) dessen Mn-Gehalt ein gutes Absorptionsmittel für Schwefelkohlenstoff sein soll.

Wie Anderson[9]) gezeigt hat, können die im Ammoniakwasser enthaltenen Schwefelammoniumverbindungen reichliche Mengen CS_2 binden. Hierauf gründet sich ein von Hills und Claus[10]) vorgeschlagenes Reinigungsverfahren mit von CO_2 und H_2S befreitem Ammoniakwasser.

[1]) J. f. Gasb. 1865, p. 116.
[2]) Berl. Ber. 4, 1871, p. 621.
[3]) J. f. Gasb. 1881, p. 102.
[4]) Berl. Ber. 24, IV, 1891, p. 111.
[5]) J. f. Gasb. 1878, p. 1386, Redwood.
[6]) J. f. Gasb. 1889, p. 472, Roustan.
[7]) J. f. Gasb. 1889, p. 535, Estcourt.
[8]) J. f. Gasb. 1894, p. 282, Hood u. Salomon.
[9]) J. f. Gasb. 1866, p. 467.
[10]) J. f. Gasb. 1882, p. 408, 1886, p. 518, 1887, 1033

Trachmann und Pippig[1]) haben sich ein Verfahren patentieren lassen, das auf der Waschung des von H_2S befreiten Gases mit alkoholischer Anilinlösung beruht. In der Praxis benutzen sie ein alkoholisches Gemisch von Anthracenöl, Schwerbenzol und hochsiedenden Teerbasen, worin ca. 5 % Anilin enthalten sind.

Nach Beobachtungen von Hugershoff verbindet sich nämlich Anilin mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von:

$$\begin{matrix} \diagup SH \cdot NH_2 \cdot C_6H_5 \\ C = S \\ \diagdown NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} .$$

Dieses zerfällt leicht weiter in:

$$\begin{matrix} \diagup NH \cdot C_6H_5 \\ C = S \\ \diagdown NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} + H_2S.$$

Thiokarbanilid

Es erübrigt also nur den abgespaltenen Schwefelwasserstoff in der gewöhnlichen Weise zu entfernen. Ein geringer Gehalt von Schwefel (0,25 %) in dem Reinigungsgemisch befördert die Bindung von Schwefelkohlenstoff.[2])

Neuesten Datums ist ein Verfahren, das darin besteht, das Gas mit dem bei der Destillation von Melasseschlempe resultierenden Oele zu waschen.[3]) Dasselbe bindet neben Schwefelkohlenstoff auch Naphtalin. Durch Destillation lässt es sich von diesen beiden Körpern befreien und als Waschmittel wieder geeignet machen.

Versuche.

Bei den nun zu beschreibenden Versuchen mussten sehr oft Schwefelbestimmungen vorgenommen werden, und zwar so-

[1]) D. R. P. 119884, 19. 4. 1901.
[2]) Ch. C. Bl. 1903, II, p. 1350, Frank.
[3]) D. R. P. 157563, 19. 5. 03.

wohl solche des Gesamtschwefels, als auch solche des nach dem Passieren verschiedener Absorptionsflüssigkeiten noch im Gase verbleibenden Schwefels.

In der Praxis benutzt man jetzt zu Gesamtschwefelbestimmungen meist den von Drehschmidt[1]) konstruierten Apparat.

Hierbei wird das der Leitung entströmende Gas in einem weiten Glasballon verbrannt. Der aus einem engen, mit Platinspitze versehenen Glasrohre brennenden Gasflamme wird der nötige Sauerstoff zugeführt, indem man durch den Ballon und die vorgelegten Absorptionsgefässe beständig Luft saugt. Die von diesem Luftstrome mitgerissenen Verbrennungsgase kondensieren sich zum Teil in einem zunächst vorgelegten Kühler, und werden dann in den Absorptionsgefässen noch vollkommen von Schwefelsäure und schwefliger Säure befreit.

Mit diesem einfachen Apparate erhält man in der Tat ausgezeichnete Resultate, wenn es sich um Gesamtschwefelbestimmungen handelt, bei denen das Gas unter eigenem Druck in den Glasballon eintritt und verbrennt.

Muss aber das Gas, wie dies bei den folgenden Versuchen meist der Fall ist, vor der Verbrennung erst durch eine grössere Anzahl Absorptionsgefässe gesaugt werden, so ist der Drehschmidtsche Apparat nicht brauchbar.

Einerseits lässt sich nämlich die Gas- und Luftzufuhr nicht genügend regeln, was für die Genauigkeit der Bestimmung von sehr grosser Wichtigkeit ist. Anderseits ist es hierbei so gut wie unmöglich, das in den Glasballon eintretende Gas sowohl zu entzünden als auch beständig brennend zu erhalten. Schon ein einmaliges Verlöschen aber macht die ganze Bestimmung hinfällig.

[1]) Chem. Ztg. 11, 1887, p. 1382.

Es war daher nötig, einen Apparat zu konstruieren, der diese Uebelstände vermeidet. Derselbe lehnt sich in seiner Konstruktion einigermassen an einen von Knublauch[1]) beschriebenen an.

Apparat zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase.

In ein kurzes, ungefähr 30 cm langes, schwer schmelzbares Verbrennungsrohr, das frei auf einem kleinen Verbrennungsofen ruht, ist vermittelst eines Korkstopfens ein Daniellscher Doppelhahn D, der 8—10 cm in das Rohr ragt, luftdicht eingesetzt. Vor demselben, in einem Abstande von ungefähr $^1/_2$ cm, liegt eine zirka 10 cm lange Schicht Platinquarz P, die durch kleine Platinasbestpfropfen festgehalten wird. Den Platinquarz[2]) stellt man sich leicht dar, indem man hell glühende Quarzstücke in kaltem Wasser plötzlich abkühlt. Derselbe lässt sich alsdann leicht zu erbsengrossen Stückchen zerschlagen. Diese legt man in eine 10 prozentige Platinchloridlösung, erwärmt auf dem Wasserbade und dampft vollständig zur Trockene ein. Hierauf werden die Quarzstückchen über dem Gebläse bis zur völligen Zersetzung des Platinchlorides geglüht. Sie zeigen nach dem Erkalten einen stahlgrauen Ueberzug von Platin.

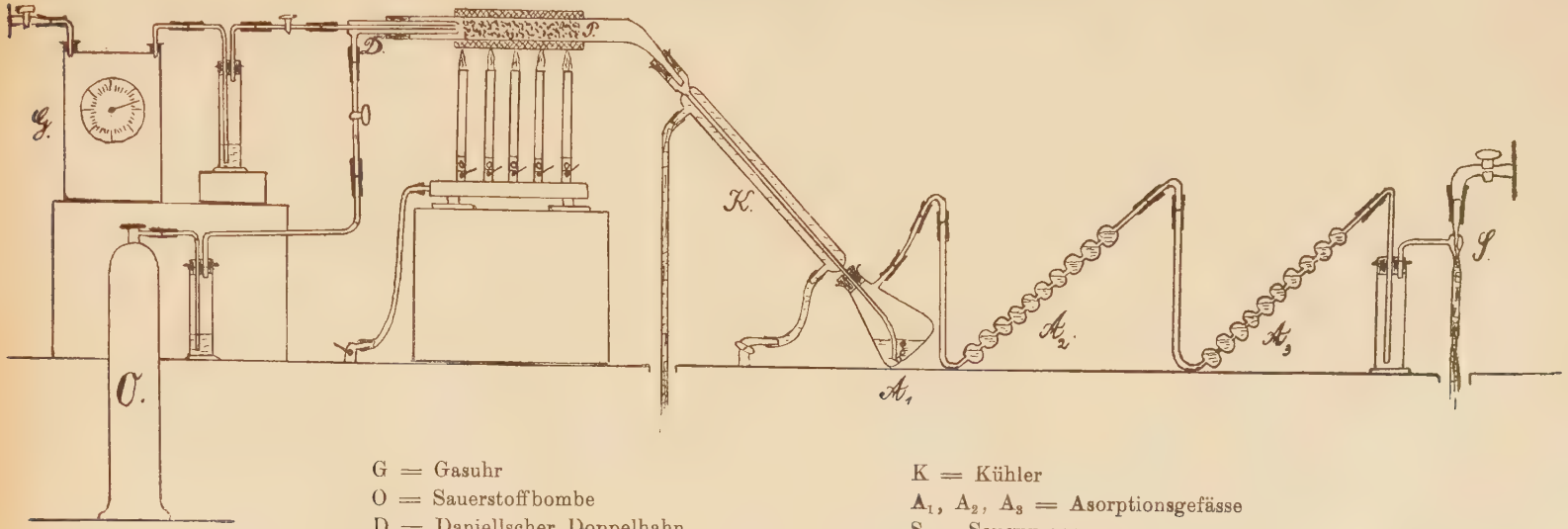
Soweit nun diese Platinquarzschicht im Verbrennungsrohre reicht, wird dasselbe aussen von einem feinmaschigen Drahtnetze umgeben.

Das andere Ende des Rohres ist schnabelförmig schräg nach unten ausgezogen und durch einen Korkstopfen luftdicht mit einem schräg abwärts steigenden, kurzen Kühler K ver-

[1]) Ztschr. f. anal. Ch. 1882, p. 335.

[2]) Ztschr. f. anal. Ch. 1902, p. 526.

Apparat zur Bestimmung des Schwefels.



G = Gasuhr
O = Sauerstoffbombe
D = Daniellscher Doppelhahn
P = Platinquarz

K = Kühler
A_1, A_2, A_3 = Asorptionsgefässe
S = Saugpumpe.

bunden, der wiederum luftdicht in einer Saugflasche A_1 sitzt und in die darin befindliche Absorptionsflüssigkeit taucht. Mit dem Ansatze der Saugflasche sind zwei mit Absorptionsflüssigkeit gefüllte Zehnkugelröhren (A_2 u. A_3) verbunden, die von allen empfohlenen Absorptionsgefässen als am wirksamsten erprobt wurden. An diese ist weiterhin unter Vorschaltung einer leeren Waschflasche als Sicherheitsgefäss die Saugpumpe S angeschlossen.

Durch das äussere Rohr des Daniellschen Doppelhahnes, von dem man zweckmässig den aufgesetzten Mischraum entfernt, wird das der Leitung entnommene und durch eine Gasuhr G gemessene Gas gesaugt, nachdem es vorher zur Prüfung auf Schwefelwasserstoff eine mit Bleiacetat beschickte Waschflasche und eventuell noch andere Absorptionsgefässe passiert hat.

Das innere Rohr des Doppelhahnes ist unter Vorschaltung einer Waschflasche mit Kalilauge mit einer Sauerstoffbombe O verbunden. Sowohl die Gas- als auch die Sauerstoffzufuhr lässt sich vor Eintritt in das Verbrennungsrohr vermittelst zweier mit Regulierhähnen versehener gläserner Verbindungsstücke genau regeln.

Bei der Zusammenstellung des Apparates sind Kautschukverbindungen möglichst zu vermeiden, da Kautschuk nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelkohlenstoff zu absorbieren vermag. Da, wo sie nicht zu umgehen sind, muss wenigstens Glas auf Glas stossen. —

Die dem Kühler angeschlossene Saugflasche und die 2 Zehnkugelröhren werden zur Absorption der bei der Verbrennung des Gases sich bildenden Schwefelsäure resp. schwefligen Säure[1])

---

[1]) Vergl. Zeitschr. f. anat. Ch. [1895] 34, p. 148 [Collan] und Zeitschr. f. anal. Ch. [1896] 35, pag 1 [Dennstedt u. Ahrens.]

mit der nötigen und ungefähr berechneten Menge einer wässerigen Lösung von Kaliumcarbonat beschickt. Zur Oxydation gebildeter schwefliger Säure kann man entweder vorher zu der Kaliumcarbonatlösung einige Tropfen Brom zusetzen, oder aber man nimmt die Oxydation erst vor der Fällung der Schwefelsäure durch Zusatz von überschüssiger Kaliumpermanganatlösung vor. In letzterem Falle erhitzt man die Pottaschelösung nach Zugabe des Kaliumpermanganates zum Sieden, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an, entfärbt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Oxalsäurelösung, filtriert zweckmässig und fällt mit Chlorbaryumlösung.

Zur Ausführung einer Schwefelbestimmung erhitzt man nun zunächst den Platinquarz auf schwache Rotglut. Hierauf setzt man die Saugpumpe in Gang. Das dem Doppelhahne entströmende Leuchtgas vereinigt sich an dem heissen Platinquarze mit dem gleichzeitig hinzutretenden Sauerstoffe ohne jegliche Explosion. Nach einiger Zeit kann man die Flammen unter dem Platinquarze niedrig schrauben, da die Verbrennungswärme des Gasgemisches den Quarz glühend erhält. Sicherer ist es aber, die 2 letzten Centimeter der Platinquarzschicht ständig auf Rotglut zu erhalten.

Die Gas- und Sauerstoffzufuhr regelt man so, dass auf 1 vol. Leuchtgas ca. $1^1/_4$ vol. Sauerstoff kommt. Diese Sauerstoffmenge genügt zur vollkommenen Verbrennung des Gases. Nach den Berechnungen von Knublauch[1]) sind für 100 l Gas 117.32 l Sauerstoff nötig. Wird etwas weniger Sauerstoff zugeleitet als diesem Verhältnisse entspricht, so bildet sich mehr schweflige Säure, was indessen auf das Resultat der Analyse ohne Einfluss ist, da jene ja ebenfalls leicht von Kaliumcarbonatlösung absorbiert wird, um dann mit Brom oder Kaliumpermanganat zu Schwefelsäure oxydirt zu werden.

[1]) Ztschr. für anal. Ch. [1882] 21, p. 343.

Geht aber die Sauerstoffzufuhr unter eine gewisse Grenze herab, so wird ein Teil der Schwefelverbindungen des Gases unter dem Einflusse des heissen Platins zu Schwefelwasserstoff reduziert, der unabsorbiert entweicht und so zu Analysenfehlern Veranlassung gibt.

Gesamtschwefel-Bestimmungen.

Mittelst des soeben beschriebenen Apparates wurden zunächst eine grössere Anzahl Gesamtschwefelbestimmungen ausgeführt.

Das der Leitung enströmende Gas wurde gemessen, durch Bleiacetatlösung geleitet, wobei eine Schwefelwasserstoffreaktion nie beobachtet werden konnte, und dann verbrannt.

Die Resultate waren folgende:

Verbrannt	pro Stunde	Schwefel in 100 cbm
49 l	$10^1/_2$ l	36,2 g
30 l	5 l	41,1 g
43 l	10 l	29,3 g
52 l	13 l	32,9 g
50 l	$12^1/_2$ l	33,3 g
58 l	$12^1/_2$ l	27,4 g
56 l	$8^1/_2$ l	42,6 g
48 l	$7^1/_2$ l	39,1 g
50 l	15 l	28,9 g
42 l	13 l	41,2 g
65 l	22 l	29,8 g

Man sieht hieraus, dass der Schwefelgehalt des Gases ziemlichen Schwankungen unterworfen ist.

Die Resultate ergeben einen Durchschnittsgehalt von 34,7 g S in 100 cbm Gas oder von 0,0347 g S in 100 l.

Von den oben erwähnten Reinigungsverfahren wurden nun die auf blossem Erhitzen des Gases und die auf Ueberleiten desselben über heisse Metalle beruhenden Methoden einer erneuten Kontrolle unterzogen.

Entschwefelungsversuche durch Erhitzen des Gases.

In einem Verbrennungsofen liegt ein mit kleinen Bimssteinstückchen angefülltes, ca. 1 m langes Verbrennungsrohr. Durch kleine, für bestimmte Hitzegrade justierte, in das Rohr eingelegte Quecksilberthermometer lässt sich die Temperatur im Innern des Rohres messen. Durch dasselbe wird nun ein langsamer Gasstrom geleitet, der gebildete Schwefelwasserstoff mittelst Bleiacetatlösung zurückgehalten, und das Gas dann zur Bestimmung des unzersetzt gebliebenen Schwefels über Platinquarz verbrannt.

Gleichzeitig wird eine Gesamtschwefelbestimmung ausgeführt.

Durchgeleitetes Gasvolumen	pro Stunde	Temperatur im Verbrennungsrohre	Unzersetzter Schwefel in 100 cbm	Gesamtschwefel in 100 cbm	Prozent zersetzter Schwefel
30 l	7 l	100°	40,1 g	40,8 g	1,7 %
40 l	5½ l	250°	36,3 g	38,9 g	6,7 %
42 l	5½ l	300°	34,3 g	42,2 g	18,7 %
37 l	6½ l	350—360°	24,3 g	35,8 g	32,1 %
40 l	5½ l	400—410°	16,9 g	39,1 g	56,8 %
33 l	7 l	450—460°	12,2 g	38,1 g	68,0 %
39 l	6½ l	500—510°	7,3 g	41,4 g	82,4 %
41 l	5 l	ca. 550°	1,6 g	29,1 g	94,5 %

Diese Versuche lehren, dass sich durch blosses Erhitzen des Gases unter geeigneten Bedingungen vermutlich eine vollkommene Entschwefelung desselben erreichen lässt.

Versuche mit heissen Metallen.

Heisses Eisen.

Das bei den vorigen Versuchen gebrauchte Verbrennungsrohr wurde anstatt mit Bimsstein mit ca. $1^1/_2$ cm langen dünnen Eisennägeln dicht angefüllt und erhitzt.

Gleichzeitig wurde der Gesamtschwefel des Gases bestimmt.

Uebergeleitetes Gasvolumen	pro Stunde	Temperatur des Eisens	Unzersetzter Schwefel in 100 cbm	Gesamtschwefel in 100 cbm	Prozent zersetzter Schwefel
35 l	$8^1/_2$ l	250°	18,2 g	42,1 g	56,8 %
35 l	10 l	350°	11,7 g	39,8 g	70,6 %
35 l	6 l	ca. 550°	1,4 g	41,1 g	96,6 %

Heisses Kupfer.

Das Verbrennungsrohr ist dicht mit blanken Kupferdrahtnetzrollen beschickt.

Uebergeleitetes Gasvolumen	pro Stunde	Temperatur des Kupfers	Unzersetzter Schwefel in 100 cbm	Gesamtschwefel in 100 cbm	Prozent zersetzter Schwefel
40 l	12 l	350°	22,7 g	35,5 g	36,1 %
40 l	9 l	450°	11,5 g	28,9 g	60,2 %
40 l	$5^1/_2$ l	ca. 550°	4,0 g	32,4 g	87,7 %

Heisses Zink.

Das Verbrennungsrohr ist mit erbsengrossen Bimssteinstückchen angefüllt, die durch Wälzen in einem Brei von Zinkstaub und Wasser mit einer Kruste von Zink überzogen und dann getrocknet worden sind.

Uebergeleitetes Gasvolumen	pro Stunde	Temperatur des Zinks	Nicht zersetzter Schwefel in 100 cbm	Gesamtschwefel in 100 cbm	Prozent zersetzter Schwefel
38 l	$7^1/_2$ l	250°	16,2 g	40,2 g	59,7 %
38 l	$6^1/_2$ l	350°	9,0 g	40,0 g	77,5 %
38 l	$8^1/_2$ l	450°	3,2 g	39,4 g	91,9 %
38 l	9 l	ca. 550°	Spuren von Schwefel	37,8 g	ca. 100 %

Diese Versuche zeigen, dass es mit Hilfe von heissen Metallen wahrscheinlich möglich ist, eine vollkommene Entschwefelung des Gases zu erreichen.

Die zur Absorption des gebildeten Schwefelwasserstoffes vor das Zersetzungsrohr geschaltete Bleiacetatlösung zeigte nur Spuren von H_2S an. Fast der gesamte Schwefel der zersetzten Schwefelverbindungen wurde von den Metallen zurückgehalten.

In ihrer Wirkung sind sich die 3 Metalle annähernd gleich. Die günstigsten Resultate ergab das Zink.

Die Resultate hängen sehr von den Versuchsbedingungen ab, und zwar kommen hierbei in Frage:

1. die Temperatur des Metalles,
2. die Länge der Zeit, während welcher das Gas mit dem Metalle in Berührung kommt,
3. der Gesamtschwefelgehalt des Gases.

Verhalten heissen Bleisuperoxydes.

In derselben Weise wie mit Metallen wurden einige Versuche mit Bleisuperoxyd angestellt, wie es bei der vereinfachten Elementaranalyse nach M. Dennstedt[1]) u. a. zur Absorption der Oxyde des Schwefels benutzt wird.

Das Verbrennungsrohr wurde zu diesem Zwecke mit Bleisuperoxyd beschickt und darüber das Gas geleitet. Dieses passierte hierauf zur Bindung etwa nicht zurückgehaltener Schwefelsäure ein Zehnkugelrohr mit Kaliumkarbonatlösung und wurde dann in der üblichen Weise über Platinquarz als Sauerstoffüberträger verbrannt.

Uebergeleitetes Gasvolumen	pro Std.	Temp. d. Bleisuperoxydes	Unzersetzter S. in 100 cbm	Gesamtschwefel in 100 cbm	Proz. zersetzter S.
32 l	5 l	250°	19,8 g	42,3 g	53,2 %
32 l	4 l	ca. 300°	7,1 g	38,0 g	81,3 %

Als bei einem weiteren Versuche die Temperatur des Bleisuperoxydes gesteigert wurde, war die Oxydation eine so lebhafte, dass an der Einströmungsstelle des Gases das Superoxyd stark zu glühen begann. In der vorgelegten Kaliumcarbonatlösung konnten nur Spuren von Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Ganz ähnlich wie Bleisuperoxyd verhielt sich auch Bleichromat, nur konnte hierbei ein Glühen desselben nicht beobachtet werden.

Von oxydierenden Mitteln wurden noch einer Prüfung unterzogen: Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanga-

[1]) Zeitschr. f. anal. Ch. 1902, p. 535.

nat, Brom und Salpetersäure. Mittelst 3 %igen Wasserstoffsuperoxydes und gesättigter, wässriger Kaliumpermanganatlösung liess sich nur eine kaum bemerkbare Entschwefelung des Gases beobachten.

Etwas günstiger gestalteten sich die Resultate bei Brom und bei Salpetersäure.

Das Gas wurde zu diesem Zwecke durch 2 Zehnkugelrohre geleitet, die mit stärkstem Bromwasser unter Zusatz einiger Tropfen reinen Broms resp. mit reiner, konz. Salpetersäure gefüllt waren. Mitgerissene Brom- bezw. Salpetersäuredämpfe wurden durch Waschen mit Kalilauge entfernt, worauf das Gas verbrannt wurde.

Die relativ besten Resultate ergab die Reinigung mit Brom.

Durchgeleitetes Gasvolumen	pro Std.	Gesamt-Schwefel in 100 cbm	Unzersetzter Schwefel in 100 cbm	Proz. durch Brom zersetzter Schwefel
42 l	9 l	31,7 g	23,8 g	24,9 %
40 l	8 l	32,2 g	22,1 g	31,4 %

Aehnliche Resultate wurden auch mit rauchender Salpetersäure erhalten.

Die mit Brom und Salpetersäure erreichte Entschwefelung ist also, wie man sieht, verhältnismässig nur gering. Es rührt dies davon her, dass Schwefelkohlenstoff von Brom [1]) wie von Salpetersäure [2]) bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen wird.

Im Gegensatz hierzu wirkt Brom schon in der Kälte mit grosser Lebhaftigkeit auf Thiophen ein und führt dasselbe in

[1]) Hollemann, Lehrb. d. org. Ch., 1899, p. 275.
[2]) Beilstein, 1903. I., p. 879.

hochsiedende Substitutionsprodukte über, während Benzol, mit dem ja Thiophen in seinem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigt, äusserst beständig gegenüber Brom ist. [1])

Entschwefelung mittelst Ammoniak.

Nach Millon [2]) reagiert Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak nach folgender Gleichung:

$$4\,NH_3 + CS_2 = (NH_4)\,SCN + (NH_4)_2\,S$$

Nach Anderson [3]) sind es die im Ammoniakwasser der Gasanstalten enthaltenen Schwefelammoniumverbindungen, die Schwefelkohlenstoff zu binden vermögen.

Das über Chlorcalcium getrocknete Gas wurde durch alkoholisches Ammoniak geleitet, dem etwas gelbes Schwefelammonium zugesetzt war, hierauf durch Kaliumcarbonatlösung und dann verbrannt.

Die Entschwefelung betrug im günstigsten Falle 52 % des Gesamtschwefels.

Entschwefelung mittelst alkoholischen Anilins.

Aehnlich wie Ammoniak verhalten sich auch die Aminbasen gegenüber Schwefelkohlenstoff.

So reagiert z. B. Anilin mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von: [4])

$$\begin{matrix} & SH \cdot NH_2 \cdot C_6H_5 \\ C:S & \\ & NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Dieses zerfällt leicht weiter in:

$$\begin{matrix} & NH \cdot C_6H_5 \\ C:S & \\ & NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

---

[1]) Berl. Ber. 16,1, 1883, p. 1468, Meyer.
[2]) J.-Ber. ü. d. Fortschr. d. Ch. 1860, p. 237.
[3]) J. f. Gasb. 1866, p. 467.
[4]) Beilstein 1893 I. p. 880. S. a. p. 17 d. Abh.

Die Gegenwart geringer Mengen (0,25 %) freien Schwefels befördert die Bindung von CS_2.[1]) Der bei der Reaktion sekundär entstehende Schwefelwasserstoff lässt sich leicht mittelst Bleiacetatlösung entfernen.

Auch Thiophen soll nach diesem Verfahren teilweise mit gebunden werden.

Das getrocknete Leuchtgas wurde durch 2 Zehnkugelröhren mit alkoholischem Anilin (2. T. Anilin + 1 T. absol. Alkohol unter Zusatz von wenig Schwefel) geleitet hierauf durch Bleiacetatlösung und dann verbrannt.

Durchgeleitetes Gasvolumen	pro Std.	Gesamtschwefel in 100 cbm	Ungebunden gebliebener S in 100 cbm	Proz. durch Anilin gebundener S.
37 l	10½ l	37,3 g	11,9 g	68,1 %
42 l	8 l	39,6 g	10,7 g	73,0 %
39 l	10 l	41,8 g	12,2 g	70,8 %

Man sieht hieraus, dass sich mit alkoholischem Anilin eine beträchtliche Entschwefelung des Gases erreichen lässt.

Aehnlich wie Anilin reagieren auch o- und p-Toluidin, p-Phenetidin, p-Amidophenol, α- und β-Naphthylamin.[2])

Entschwefelung mittelst alkoholischer Kalilauge.

Das getrocknete Gas wurde durch 3 Zehnkugelröhren, die mit alkoholischer Kalilauge (1 T. Aetzkali in 3—4 T. absol. Alkohol) beschickt waren, geleitet und dann verbrannt.

[1]) Berl. Ber. 32.2, 1899, p. 2245.

[2]) Berl. Ber. 32.2, 1899, p. 2246.

Durchgeleitetes Gasvolumen	pro Std.	Gesamtschwefel in 100 cbm	ungebunden gebliebener S in 100 cbm	Proz. durch alkohol. KOH gebundener S
40 l	5 l	36,3 g	5,1 g	85,9 %
45 l	8½ l	42,1 g	13,1 g	68,9 %
40 l	8 l	40,6 g	10,5 g	74,1 %

Nach diesen 3 Resultaten würden im Durchschnitt 76,3%, d. h. rund ¾ des Gesamtschwefels durch alkoholische Kalilauge gebunden werden.

Im ersten Versuche wurde aus der alkoholischem Kalilauge durch Zugabe von verdünnter Kupfersulfatlösung das gebildete Kaliumxanthogenat als Kupferxanthogenat ausgefällt und daraus der gebundene Schwefelkohlenstoff berechnet.

Es ergab sich, dass von den 85,9 % durch die Kalilauge gebundenen Schwefels 78,8 % als aus Schwefelkohlenstoff stammend zu betrachten sind, 7,1 % aber anderen Schwefelverbindungen zugehören.

Die alkoholische Kalilauge hält demnach ausser Schwefelkohlenstoff noch einen Teil der anderen Schwefelverbindungen zurück, zum grossen Teil wahrscheinlich Thiophen, das ja in Alkohol leicht löslich ist. 14,1 % des Gesamtschwefels würden in obigem Falle dagegen die Lauge ungebunden passiert haben.

Da die alkoholische Kalilauge bald unter Braunfärbung verharzt, so wurde sie zu jedem Versuche frisch bereitet.

Wurde das Gas nach dem Passieren der Lauge durch ätherisches Triäthylphosphin geleitet, so erhielt man keine Reaktion auf CS_2 mehr. Der oben erhaltene Wert von 78,8 % muss also als der Schwefelkohlenstoffgehalt des Gases angesehen werden.

Versuche mit Quecksilbersulfat- und Quecksilberacetatlösung.

Die bis jetzt beschriebenen Versuche zielten hauptsächlich auf die Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus dem Leuchtgase hin, da dieser, wie schon erwähnt, mindestens $^3/_4$ des Gesamtschwefels des gereinigten Gases ausmacht.

Für die Bindung und Bestimmung von Thiophen kommen hauptsächlich in Betracht Quecksilbersulfatlösung [1]) und Quecksilberacetatlösung. [2])

Erstere wird dargestellt durch Lösen von 50 g Quecksilberoxyd in einer Mischung von 200 ccm reiner Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser. Letztere wird erhalten, indem man 40 g Quecksilberoxyd in einer Mischung von 40 ccm Eisessig und 300 ccm Wasser löst.

Beide Lösungen werden zur quantitativen Bestimmung von Thiophen im Teerbenzol benutzt.

Versuche, mittelst dieser Verbindungen den Thiophengehalt des Leuchtgases zu bestimmen, misslangen. In beiden Fällen wurden beim Durchleiten des Gases starke Niederschläge erhalten, die, wie schon der Augenschein lehrte, nicht allein vom Thiophen herrühren konnten. Der Niederschlag, den Quecksilberacetat lieferte, hatte ausserdem noch die unangenehme Eigenschaft, dass er an den Wänden der Absorptionsgefässe fest anhaftete.

Sowohl Quecksilbersulfat als auch Quecksilberacetat reagieren also ausser mit Thiophen noch mit anderen Verbindungen des Leuchtgases unter Bildung eines Niederschlages.

---

[1]) Ztsch. f. physik. Ch. 22 (1897) p. 611 (Beckmann u. Schulten.)

[2]) Berl. Ber. (1899) 32,1 p. 758 (Dimroth.)

Als solche kommen hauptsächlich in Betracht Acetylen und Äthylen. Beide verbinden sich leicht mit Quecksilbersalzen.[1])

Versuche, diese beiden Körper nach der Methode von Sabatier und Senderens[2]) durch Leiten über fein verteiltes Nickel, das gelinde erhitzt wurde, in Methan resp. Äthan überzuführen und so unschädlich zu machen, mussten als erfolglos aufgegeben werden. Denn bei dem äusserst geringen Thiophengehalte des Gases musste mit verhältnismässig grossen Gasvolumina operiert werden. Das Nickel überzog sich aber schon nach dem Ueberleiten einiger Liter Gas mit einer feinen Kohleschicht, die es unwirksam machte.

Auch vorgeschaltete ammoniakalische Silbernitratlösung zur Bindung von Acetylen liess keinen bemerkenswerten Einfluss auf die Quecksilberniederschläge erkennen.

Wurde das Gas zunächst durch alkoholische Kalilauge und dann durch Quecksilbersulfat- resp. Quecksilberacetatlösung geleitet und hierauf über Platinquarz verbrannt, so ergaben sich folgende Resultate:

Durchgeleitetes Gasvolumen.	pro Stunde.	Gesamtschwefel in 100 cbm	Ungebunden gebliebener S in 100 cbm	Proz. von Kalilauge und Quecks.-Sulfat gebundener S.
35 l	$6^1/_2$ l	41,7 g	10,1 g	75,8 %
42 l	8 l	42,2 g	9,9 g	76,5 %
				Proz. von Kalilauge u. Quecks.-acetat gebund. S.
40 l	7 l	38,6 g	6,4 g	83,4 %
39 l	$7^1/_2$ l	43,8 g	8,5 g	80,6 %

[1]) Hollemann, Lehr. d. org. Ch. (1899) p. 145.

[2]) Ch. C. B. 1897 I p. 801 und Ch. C.B. 1897 II p. 257.

Vergleicht man diese Resultate mit denen, die erhalten wurden, wenn man nur alkoholische Kalilauge vorschaltet, so sieht man, dass durch das Quecksilbersulfat resp. Quecksilberacetat die Menge des zurückgehaltenen Schwefels nicht oder nur unbedeutend vermehrt wird. Die Hauptmenge davon wird eben schon von der alkoholischen Kalilauge gebunden. Der erhaltene Quecksilberacetatniederschlag erwies sich aber ebenfalls schwach schwefelhaltig.

Versuche mit flüssiger Luft.

Versuche, ob es nicht glücken würde, durch Abkühlung des Gases (auf ca. 20°) einen Einblick in die Zusammensetzung der noch unbekannten Schwefelverbindungen zu erhalten, wurden schon von Bunte[1]) angestellt. Ausser CS_2 gelang es ihm nicht irgend eine Schwefelverbindung zu isolieren. Aus dem Geruche des Kondensationsproduktes schloss er auf die Anwesenheit von Senfölen.

Bei den nun zu beschreibenden Versuchen mit flüssiger Luft wurde das der Leitung entnommene, gemessene und durch Chlorcalcium getrocknete Gas durch ein in einem mit flüssiger Luft gefüllten Dewarschen Gefässe hängendes, spiralig gewundenes, dünnwandiges Glasrohr geleitet und so auf ca. — 191° abgekühlt. Es wurden stündlich ca. 5 l Gas durchgeleitet. Dieses wurde hierauf in der üblichen Weise verbrannt. Es zeigte sich nun, dass selbst in diesem so starker Kälte ausgesetzt gewesenen Gase noch Schwefel vorhanden war.

Im oberen Teile des Spiralrohres hatte sich ein fester Körper in feinen weissen Nadeln abgeschieden, der zum grössten Teile aus Benzol bestand. In dem unten an das Spiralrohr angeschmolzenen Sammelgefässe hatte sich eine trübe Flüssig-

[1]) Journ. f. Gasb. 1885 p. 645.

keit angesammelt und zwar auf ca. 50 l hindurchgeleitetes Gas ungefähr 3 ccm. Dieselbe beginnt bei Entfernung des Rohres aus der flüssigen Luft sofort heftig zu sieden, während der fest abgeschiedene Körper schmilzt und sich unten ansammelt. Von den wegsiedenden Dämpfen wurde ein Teil verbrannt. Er zeigte sich schwefelhaltig.

Es hatte den Anschein, als ob sich die gesamte trübe Flüssigkeitsmenge, die sich anfangs im Rohre unten angesammelt hatte, wieder verflüchtigte, und schliesslich nur der Teil als gelbliche Flüssigkeit zurückblieb, der vorher fest abgeschieden war.

Das Volumen des restierenden Kondensates betrug bei einem Verbrauche von 50 l Gas kaum $^1/_2$ ccm. Es bestand zum grössten Teile aus Benzol. Ausserdem liess sich darin Schwefelkohlenstoff und Thiophen nachweisen. Dem Geruche nach konnte man wohl mit Bunte die Anwesenheit von Senfölen vermuten. Ihr Nachweis durch Bildung von Thiosinamin gelang indessen bei der geringen Menge des Kondensates nicht.

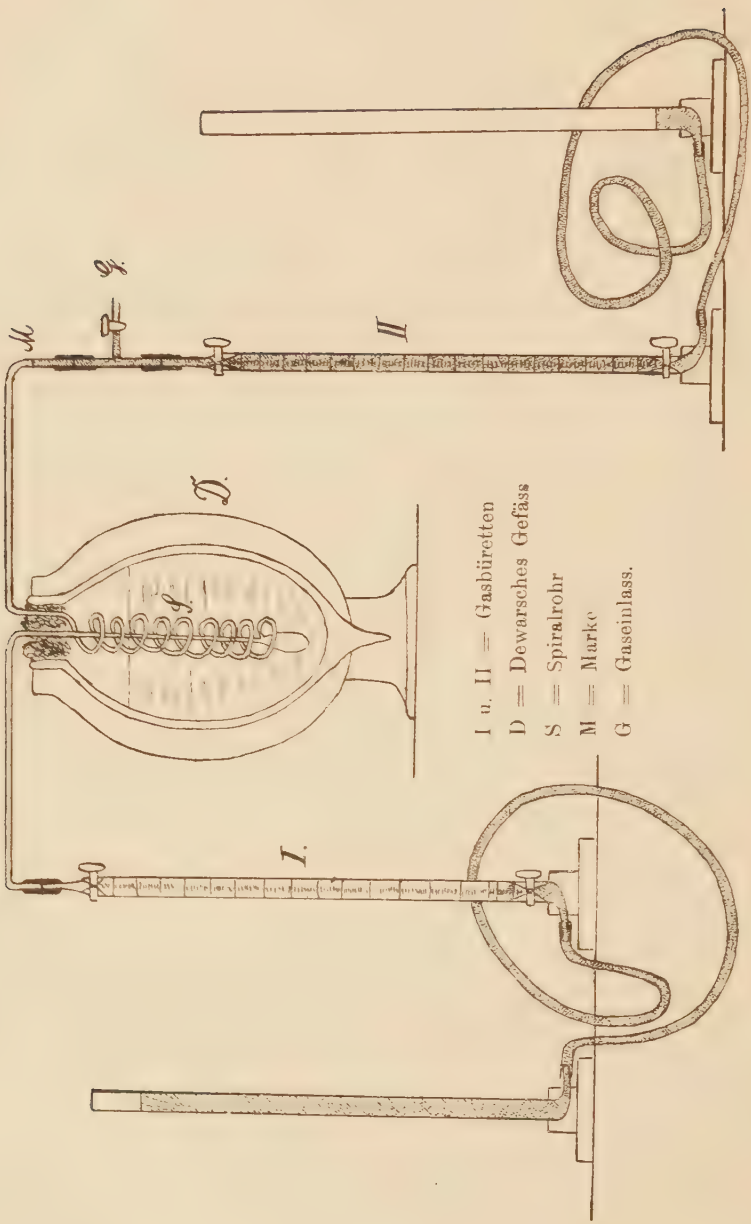
Zur Prüfung, wieviel von dem Leuchtgase durch längere Abkühlung auf die Siedetemperatur der flüssigen Luft (— 191°) überhaupt zu kondensieren ist, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Zunächst handelte es sich darum zu bestimmen, wie gross die Kontraktion ist, die ein bestimmtes Volumen Gas durch Abkühlung auf — 191° erleidet.

Zu diesem Zwecke wurden die beiden Enden eines eng gewundenen Spiralrohres S,[1]) wie es schon in den vorhergehenden Versuchen benutzt wurde, mit je einer Gasbürette Nr. I und II durch kurze dickwandige Gummistücke verbunden.

Um das Fassungsvermögen dieses Spiralrohres nebst Verbindungsstück kennen zu lernen, wurde bis zu einer auf dem der Bürette II angeschlossenen Schenkel eingeritzten Marke M

[1]) S. Abb. a. n. S.


I
II
D.
S.
M.
G.
I u. II = Gasbüretten
D = Dewarsches Gefäss
S = Spiralrohr
M = Marke
G = Gaseinlass.

Quecksilber aus dieser Bürette zugelassen. Die dem anderen Schenkel angeschlossene Bürette I war vollkommen mit Quecksilber angefüllt.

Wurde nun das im Spiralrohre und dem Verbindungsstücke eingeschlossene Luftvolumen in die Bürette I übergetrieben, indem man das Rohr nebst Verbindungsstück vollständig mit Quecksilber aus Bürette II anfüllte, so liess sich an Bürette I direkt das Fassungsvermögen des Spiralrohres nebst Verbindungsstück ablesen.

Dieses betrug 17,0 ccm.

Das wieder von Quecksilber bis zur Marke geleerte Spiralrohr, sowie Bürette I wurden nun mit Wasserstoff angefüllt. Das eingeschlossene Gesamtvolumen desselben setzt sich also zusammen aus dem an Bürette I abgelesenen Volumen + 17,0 ccm.

Das Spiralrohr wurde alsdann bis zu bestimmter, bei allen Versuchen sich gleich bleibender Höhe in flüssige Luft gehängt und nach einiger Zeit die Kontraktion an Bürette I abgelesen.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Abgemessenes Volumen-Wasserstoff	Volumen nach Abkühlung in flüssiger Luft	Abnahme durch Kontraktion
115,2 ccm	101,3 ccm	13,9 ccm
114,8 ccm	100,9 ccm	13,9 ccm
115,35 ccm	101,5 ccm	13,85 ccm

Die Abnahme des eingeschlossenen Gesamt-Wasserstoffvolumens durch Kontraktion des in flüssiger Luft hängenden Teiles betrug demnach 13,9 ccm.

Anstatt mit Wasserstoff wurde nunmehr der Apparat mit Leuchtgas gefüllt.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Abgemessenes Volumen-Leuchtgas	Volumen nach Abkühlung in flüssiger Luft	Abnahme durch Kondensation u. Kontrakt.	Abnahme durch Kondensation	Proz. Abnahme durch Kondensation
115,8 ccm	62,5 ccm	53,3 ccm	53,3 − 13.9 = 39.4 ccm	34,02 %
116,2 ccm	62,5 ccm	53,7 ccm	53.7 − 13,9 = 39,8 ccm	34.25 %
107,5 ccm	57,0 ccm	50,5 ccm	50,5 − 13.9 = 36,6 ccm	34.05 %

Die Resultate stimmen, in Anbetracht dessen, dass die Zusammensetzung des Leuchtgases beständig kleinen Schwankungen unterworfen ist, sehr gut überein.

100 ccm Leuchtgas nehmen demnach um rund 34 ccm durch Kondensation ab, wenn dasselbe auf − 191° abgekühlt wird. 66 ccm aber bleiben unverändert.

Da in 100 ccm Leuchtgas rund 49 ccm [1]) Wasserstoff enthalten sind, so muss der Gasrest ausser diesem noch andere unkondensierte Bestandteile des Gases enthalten. Hierbei kommt wohl hauptsächlich das Methan als schwer kondensierbar in Betracht.

Das restierende Gas verbrannte mit vollkommen farbloser Flamme.

Die Dauer der einzelnen Versuche erstreckte sich auf mindestens 3 Stunden; bis dahin nahm das Gasvolumen beständig ab.

Es zeigt dies, dass ein einmaliges langsames Durchleiten des Gases durch flüssige Luft, wie dies bei den vorher beschriebenen Versuchen geschah, nur die Kondensation der allerleichtest flüchtigen Bestandteile bewirken kann.

Die restierenden drei Gasvolumina der letzten Versuche wurden vereinigt und in der üblichen Weise verbrannt.

[1]) Ost, Lehrb. d. techn. Ch. (1898) p. 258.

Es liess sich darin kein Schwefel mehr nachweisen.

Bei der geringen Menge des verbrannten Gases ist diesem Versuche aber keine unbedingte Beweiskraft zuzumessen.

Versuche mit reinem Thiophen.

Zu einer kalten Lösung von Quecksilberacetat wurden einige Tropfen Thiophen (Kahlbaum) gegeben. Dieselben sind darin unlöslich und überziehen sich bald mit einer Kruste feiner weisser Kristalle, die ihr Inneres vor weiterem Angriffe der Quecksilberacetatlösung schützen. Schüttelt man das Gemisch kräftig um, so erhält man sehr schnell einen starken weissen Niederschlag, der aus zarten, glänzenden Blättchen besteht.

Beim Trocknen des mit heissem Wasser gewaschenen Niederschlages bei 100° liefert er ein feines, schneeweisses Pulver, das, wie schon erwähnt, von Dimroth[1]) als Thiophendiquecksilberoxyacetat charakterisiert wurde.

Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag begann bei etwa 240° sich von der Oberfläche aus braun zu färben und sich unter Abscheidung metallischen Quecksilbers zu zersetzen.

Er liess sich durch Erwärmen auf 100° nicht zu konstantem Gewichte bringen. Diese Eigenschaft desselben wird auch von Dimroth und Schwalbe bestätigt. 0,4616 g des Niederschlages, der 3 Stunden lang getrocknet worden war, wogen z. B. nach 24stündigem Erwärmen 0,4535 g. Es würde dies eine Abnahme von 0,0081 g = 1,75 % bedeuten. Bei weiterem Erwärmen trat auch weitere Gewichtsabnahme ein.

Gewichtskonstanz liess sich auch nicht beim Trocknen des Niederschlages durch Waschen mit Alkohol und Aether oder im Vakuum erreichen.

[1]) Berl. Ber. 32,1 (1899) p. 758.

Eine Analyse der Verbindung stösst daher auf ganz erhebliche Schwierigkeiten.

Einige Resultate von Quecksilber- und Schwefelbestimmungen seien hier mitgeteilt.

Das Quecksilber wurde hierbei bestimmt durch Abrauchen des Niederschlages mit konzentrierter Salpetersäure, der einige Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt waren, Lösen des Rückstandes in Wasser und Fällen des Quecksilbers durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Die Schwefelbestimmung geschah nach Carius durch Erhitzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr und Fällen der gebildeten Schwefelsäure mit Chlorbaryumlösung.

Es wurden erhalten:

I. 67,89 % Hg und 3,67 % S
II. 68, 3 % Hg und 5.22 % S
III. 66,89 % Hg und 3,87 % S

Von diesen Resultaten kommt dem von Dimroth angegebenen Prozentgehalte, nämlich 71.705 % Hg und 5.737 % S am nächsten das Resultat unter II.

Durch längeres Erwärmen der Thiophen-Quecksilberverbindung auf 100° steigt der Prozentgehalt an Quecksilber, ebenso durch längeres Auswaschen mit Wasser, das bald trübe durch das Filter läuft.

In letzterem Falle wurden z. B. einmal 86,87 % Hg gefunden.

Als charakteristisch für diese mit Quecksilberacetat erhaltene Thiophenverbindung erwies sich ihr Verhalten gegenüber rauchender Salpetersäure. Wurde nämlich zu dem trockenen Niederschlage ein Tropfen rauchender Salpetersäure gegeben, so trat momentan Zersetzung desselben unter Feuererscheinung ein.

Er löste sich ferner glatt in konz. Salzsäure, ebenso in heissem Eisessig.

Setzt man anstatt Thiophen reinen Schwefelkohlenstoff zu einer Quecksilberacetatlösung, so sinkt dieser unangegriffen zu Boden.

Gibt man hierzu etwas Thiophen und schüttelt das Gemisch stark, so bildet sich ein dicker, weisser Niederschlag.

Wird derselbe abfiltriert, mit Wasser, das auch hier bald trübe durch das Filter läuft, ausgewaschen und bei 100° getrocknet, so erhält man ein schmutziggraues Pulver, im Gegensatz zu dem aus reinem Thiophen entstandenen Niederschlag, der beim Trocknen schneeweiss bleibt.

Das wässerige Filtrat roch zwar schwach nach Schwefelkohlenstoff, doch konnte man darin Tropfen desselben nicht mehr erkennen.

Anstatt mit flüssigem Thiophen und Schwefelkohlenstoff wurden ähnliche Versuche mit ihren Dämpfen angestellt.

Wurden Schwefelkohlenstoffdämpfe durch ein mit Quecksilberacetatlösung gefülltes Zehnkugelrohr gesaugt, so konnte eine Einwirkung derselben auf die Acetatlösung nicht wahrgenommen werden.

Thiophendämpfe hingegen liessen bald einen weissen, fein krystallinischen Niederschlag ausfallen.

Thiophen- und Schwefelkohlenstoffdämpfe gleichzeitig durch Quecksilberacetat geleitet, gaben einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der nach einiger Zeit begann, schmierig zu werden und an den Wänden des Waschgefässes fest zu kleben. Nach genügend langem Durchleiten der Dämpfe wurde der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und bei 100° getrocknet. Er zeigte eine schwach graue Färbung.

Der Thiophen-Schwefelkohlenstoff Niederschlag unterschied sich ferner noch darin von dem reinen Tiophen-Quecksilber-

salze, das sich in konz. Salzsäure glatt löst, dass er erst in heissem Königswasser löslich war. Auch ist das reine Thiophensalz in heissem Eisessig löslich, das Salz des Gemisches aber scheidet darin einen schwarzen Niederschlag ab.

Mit rauchender Salpetersäure zersetzt sich der Thiophen-Schwefelkohenstoff-Niederschlag ebenso wie das reine Thiophensalz augenblicklich unter Feuererscheinung.

Bei ca. 240° beginnt er unter Abscheidung metallischen Quecksilbers sich zu zersetzen.

Wie das reine Thiophenquecksilbersalz ist auch der Niederschlag des Gemisches durch Erwärmen auf 100° kaum zu konstantem Gewichte zu bringen. Bei einer grösseren Anzahl von Bestimmungen des Quecksilber- und Schwefelgehaltes schwankte ersterer zwischen 67,3 % und 70,64 %, letzterer zwischen 3,93 % und 5,57 %.

Diese Resultate sind den bei der Analyse des reinen Thiophenquecksilbersalzes erhaltenen sehr ähnlich.

Es zeigte sich nun Folgendes:

Wurde der vollkommen lufttrockene Thiophen-Schwefelkohlenstoff-Niederschlag in einem U-Rohre, das mit einer mit alkoholischer Kalilauge gefüllten Zehnkugelröhre verbunden war und das in einem mit heissem Wasser gefüllten Becherglase hing, allmählig auf 100° erhitzt, und durch den Apparat Luft gesaugt, so gab die vorgeschaltete alkoholische Kalilauge starke Xanthogenreaktion. Wurde nach längerem Erwärmen auf 100° die Lauge öfters erneuert, so wurde die Xanthogenreaktion schwächer und schwächer und blieb schliesslich ganz aus.

Es zeigt dies, dass man bei genügend langem Erwärmen des Thiophen-Schwefelkohlenstoff-Niederschlages sämtlichen Schwefelkohlenstoff wieder austreiben kann, d. h. die Gegenwart von CS_2 beeinträchtigt die Genauigkeit der Thiophen-

bestimmung mittelst Quecksilberacetatlösung nicht, sofern der erhaltene Niederschlag längere Zeit auf 100—115° erhitzt wird.

Versuche mit Quecksilberacetat und reinem Benzol.

Für das Teerbenzol hat Schwalbe[1]) nachgewiesen, dass bei der Thiophenbestimmung mittelst Quecksilberoxyacetat stets zu hohe Werte erhalten werden. Er bezweifelt daher die normale Existenz eines Thiophendiquecksilberoxyacetates und nimmt an, dass es sich bei dem Dimrothschen Thiophenquecksilbersalze um lockere additionelle Verbindungen handelt.

Es war daher von Interesse, einmal das Verhalten von Quecksilberacetat gegen reines Benzol zu untersuchen.

Das verwandte Benzol (krystallisierbares Benzol pro anal., thiophenfrei, Merksches Präparat) wurde mit Isatinschwefelsäure auf Thiophen, mit Triäthylphosphin auf Schwefelkohlenstoff geprüft. Es erwies sich als vollkommen thiophen- und fast schwefelkohlenstoffrei.

Während reine Thiophendämpfe durch Quecksilberacetatlösung geleitet sehr bald einen Niederschlag bilden, wurde dieser mit den Dämpfen von Handelsbenzol bei dem immerhin geringen Gehalte desselben an Thiophen naturgemäss erst nach geraumer Zeit erhalten.

Mit den Dämpfen von reinem Benzol konnte die Bildung eines Niederschlages nicht beobachtet werden, ebenso nicht beim Schütteln reinen Benzols mit der Acetatlösung.

Es wurden nun 60 ccm Quecksilberacetat und 20 ccm reines Benzol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 4 Stunden lang erhitzt.

---

[1]) Berl. Ber. [1905] 38. 2, p. 2208.

Die beim Abkühlen erfolgende starke Trübung der Acetatlösung, verursacht durch fein verteilte Tröpfchen von Benzol, verschwand allmählig wieder und man erhielt eine geringe Menge eines weissen Niederschlages. Im Filtrat wurde das Benzol von dem Acetat getrennt. Beim Verdunsten des ersteren schieden sich daraus wenige zarte Blättchen eines weissen Körpers ab.

Dimroth[1]), der diesen Versuch ebenfalls anstellte, bezeichnet letztere Verbindung als Phenylquecksilberacetat $C_6H_5.Hg.O.CO.CH_3$. Fp. 149 –150°. Bei siebenstündigem Erhitzen thiophenfreien Benzols mit Quecksilberacetat erhielt er neben dieser Verbindung noch eine quecksilberreichere, in Benzol unlösliche Verbindung, der er die Formel $C_6H_4(Hg.O.CO.CH_3)_2$ Phenylendiquecksilberdiacetat gab.

Quecksilbersulfat und reines Benzol.

Schwalbe[2]) schreibt ferner, dass bei der Bestimmungsmethode des Thiophens nach Denigès mittelst Quecksilbersulfatlösung auch thiophenfreies Benzol eine Fällung gibt.

Dimroth[3]) hat die Beobachtung gemacht, dass ausser Quecksilbersulfat auch Quecksilbernitrat mit reinem Benzol einen Niederschlag gibt.

Es wurden daher entsprechende Versuche wie mit Quecksilberacetat auch mit Quecksilbersulfat angestellt.

Leitet man durch Quecksilbersulfatlösung reine Thiophendämpfe, so tritt fast momentan eine gelblich-weisse Fällung ein.

Die Dämpfe von Handelsbenzol geben diese Fällung entsprechend dem geringen Thiophengehalte erst nach einiger Zeit.

---

[1]) Berl. Ber. 31, 1 (1899) p. 759 u. 760.
[2]) Ztschr. f. Farb.- u. Text.-Ind. 1901 p. 113.
[3]) Berl. Ber 32,1 (1899) p. 760.

Die Dämpfe von reinem Benzol geben nach genügend langem Durchleiten durch das Quecksilbersulfat einen ganz geringen weissen Niederschlag, der sich besonders beim Stehenlassen der Flüssigkeit bemerkbar macht.

Beim Schütteln reinen Benzols mit dem Sulfate konnte die Bildung eines Niederschlages nicht beobachtet werden. Der scheinbare starke Niederschlag erwies sich als äusserst fein verteilte Tröpfchen von Benzol in der Sulfatlösung.

Es wurden nun 60 ccm Quecksilbersulfat und 20 ccm reines Benzol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade unter öfteren Umschütteln erhitzt. Nach gewisser Zeit schieden sich reichliche Mengen eines schweren, weissen, feinkörnigen Niederschlages ab. Die Zeit bis zur Bildung dieses Niederschlages war länger oder kürzer, je nachdem man alte oder frisch bereitete Sulfatlösung verwendete und je nachdem man langsamer oder schneller erhitzte. Bei langsamen Erwärmen mit frischer Lösung trat die Fällung nach ungefähr $^3/_4$ Stunde ein. Bei einem Kahlbaum'schen Benzol konnte der Niederschlag nach dreistündigem Erhitzen noch nicht beobachtet werden.

Zur Prüfung, ob etwa Quecksilbersulfatlösung schon allein beim Erhitzen eine Fällung gibt, wurden 60 ccm derselben zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Es blieb vollkommen unverändert. Zu der heissen Lösung wurden 20 ccm reines Benzol gegeben. Nach einiger Zeit trat wiederum Fällung ein.

Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit heissem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Er bildete ein feines weisses Pulver.

Das von dem Sulfate getrennte Benzol hinterliess beim Verdunsten einen ganz geringen Rückstand.

Das feine weisse Pulver zersetzte sich bei 250° noch nicht.

In konz. Salzsäure trat vollkommene Lösung desselben

ein, ebenso in heisser konz. Salpetersäure. Mit kalter rauchender Salpetersäure schwärzte sich der Niederschlag. Beim Erwärmen trat Lösung unter starker Braunfärbung der Salpetersäure ein.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung beim Erwärmen. Beim Abkühlen fällt ein weisser, krystallinischer Körper aus.

In Ammoniak, Natronlauge, Alkohol, Aether bleibt der Niederschlag vollkommen unverändert. Auch in heissem Eisessig ist er unlöslich.

Im Glührohr färbt er sich unter Abscheidung von Kohle vollkommen schwarz. Gleichzeitig erhält man in dem kälteren Teile des Röhrchens unter Entwicklung brenzlich riechender Dämpfe ein Sublimat metallischen Quecksilbers.

Im Anschluss an diese Versuche wurden einige Thiophenbestimmungen in Benzol von bekanntem Thiophengehalte mittelst Quecksilbersulfat ausgeführt.

Zu diesem Zwecke wurde zu 31,3558 g thiophenfreien Benzol 0,8763 g reines Thiophen gegeben. 1 g des Gemisches enthielt demnach 0,0272 g Thiophen.

Die Bestimmung selbst geschah nach der Vorschrift, wie sie Beckmann und Schulten[1]) geben.

In ein Druckfläschchen mit gut aufgeschliffener Glasplatte, das ca. 60 ccm fasste, und das zur Vorsicht noch mit einem porenfreien Korkstopfen verschlossen wurde, wurden zunächst 20 ccm Quecksilbersulfat und 10 ccm reines Benzol gebracht und das Fläschchen nach sorgfältigem Vorschlusse unter häufigem Umschütteln 20—25 Minuten im Wasserbade erhitzt. Nach verhältnismässig kurzer Zeit fällt auch hier wieder die oben näher beschriebene Verbindung aus.

[1]) Ztsch. f. physik. Ch. (1897) 22 p. 613.

In das wieder sorfältig gereinigte Druckfläschchen wurden nun 20 ccm Quecksilbersulfatlösung und ca. 2 g des Benzols von bekanntem Thiophengehalt gegeben und das Fläschchen nach vorsichtigem Verschlusse 20—25 Minuten unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt.

Der sich bald bildende weisse Niederschlag haftet zunächst z. T. fest an den Wandungen des Fläschchens, löst sich aber nach längerem Erwärmen und Schütteln vollständig wieder davon ab. Nach ca. 25 Minuten wird das Fläschchen aus dem Wasserbade entfernt, erkalten gelassen, und hierauf der Niederschlag auf Asbest abfiltriert, mit heissem Wasser gewaschen, bei 115° getrocknet und dann gewogen.

Die Resultate waren folgende:

Thiophenhaltiges Benzol, abgewogen	Thiophengehalt des abgewogenen Benzols	Gefundenes Thiophen	Zuviel gefundenes Thiophen	Proz. zuviel gefundenes Thiophen
1,8165 g	0,0494 g	0,0509 g	0,0015 g	3,01 %
1.6957 g	0,0461 g	0,0490 g	0,0029 g	6,29 %
1,7649 g	0,0480 g	0,0499 g	0,0019 g	3,81 %

Diese Versuche zeigen, dass man auf diese Weise zwar etwas zu hohe Werte für Thiophen erhält; dieselben liegen aber (mit Ausnahme des 2. Versuches) noch innerhalb der erlaubten Fehlergrenze.

Wollte man die Bestimmung nur unter gelindem Erwärmen vornehmen, da ja die Bildung des Benzolniederschlages erst bei stärkerem Erhitzen erfolgt, so hat man mit dem Übelstande zu kämpfen, dass der Thiophenniederschlag den Gefässwandungen sehr fest anhaftet, von denen er sich erst nach längerem Erhitzen auf 100° wieder loslöst.

Die Resultate waren aber auch dann noch etwas zu hoch,

wenn man sofort nach dem Loslösen des Niederschlags die Flasche aus dem Wasserbade entfernte.

Zwischen dem Verhalten von Quecksilberacetat und Quecksilbersulfat gegen Benzol besteht ein bemerkenswerter Unterschied darin, dass ersteres nur nach stundenlangem Erhitzen mit Benzol eine geringe Menge eines Niederschlages gibt, das Sulfat dagegen nach viel kürzerer Zeit eine bedeutend grössere Fällung.

Entsprechende Versuche wie die mit reinem Benzol ausgeführten zeigten, dass auch reiner Schwefelkohlenstoff mit Quecksilbersulfat, in viel geringerem Masse mit Quecksilberacetat, einen Niederschlag gibt.

Wurden gleiche Teile Schwefelkohlenstoff und Thiophen mit Quecksilbersulfatlösung stark geschüttelt und nach einiger Zeit der entstandene Niederschlag abfiltriert, so lief das Filtrat zunächst wasserklar durch das Filter. Es roch nur schwach nach Schwefelkohlenstoff. Tropfen desselben waren nicht bemerkbar. Nach einiger Zeit trübte es sich aber und es fiel ein weisser Körper aus.

Auch nach 24 stündigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches in einer verschlossenen Flasche lief das Filtrat zunächst klar durch das Filter, bald aber trat Trübung ein unter Abscheidung eines weissen Niederschlages.

Beim Erhitzen desselben auf dem Platinbleche beginnt er mit schwachbläulicher Flamme unter Entwicklung schwefliger Säure zu brennen. Auf dem Platinbleche bleibt Kohle zurück, die bei stärkerem Erhitzen ebenfalls verbrennt.

Zur Prüfung, ob Schwefelkohlenstoff mit Thiophen in Reaktion tritt, wurden 15 ccm reiner Schwefelkohlenstoff mit 20 Tropfen Thiophen in der Druckflasche auf dem Wasserbade 1 Stunde lang erhitzt. Die Bildung eines Niederschlages wurde nicht beobachtet. Das Flüssigkeitsgemisch wurde hierauf ver-

dampft. Ein Rückstand blieb nicht zurück. Schwefelkohlenstoff und Thiophen reagieren demnach unter obigen Versuchsbedingungen nicht miteinander.

Versuche mit ausgeglühter Holzkohle.

Die Holzkohle besitzt bekanntlich das Vermögen, in ihren Poren bedeutende Mengen Gas zu verdichten, z. B. von Ammoniak das 90fache Volumen.

Viele Gasarten werden durch Holzkohle vollkommen geruchlos gemacht.

Es wurde nun das Verhalten von Holzkohle gegenüber Schwefelkohlenstoff, Thiophen und Leuchtgas studiert.

Zu diesem Zwecke wurden durch ein senkrecht stehendes, mit erbsengrossen Stückchen frisch ausgeglühter Holzkohle gefülltes Verbrennungsrohr von unten her langsam Schwefelkohlenstoffdämpfe gesaugt. Es zeigte sich nun, dass der Schwefelkohlenstoff von der Holzkohle vollkommen absorbiert wurde. Erst nach längerer Zeit gab die vorgeschaltete alkoholische Kalilauge die Xanthogenreaktion.

Die Kohle liess sich leicht durch Glühen über dem Gebläse im bedeckten Porzellantiegel von Schwefelkohlenstoff wieder befreien. Dieser verbrennt hierbei unter Entwicklung erheblicher Mengen schwefliger Säure.

Durch das frisch beschickte Rohr wurden nun in gleicher Weise Thiophendämpfe geleitet. Auch diese liessen sich nach dem Passieren des Rohres weder durch den Geruch noch durch vorgelegte Quecksilberacetatlösung mehr nachweisen. Erst nach längerer Zeit ist in der Acetatlösung eine geringe Trübung zu bemerken.

Ferner wurde durch das frisch gefüllte Rohr Leuchtgas streichen gelassen, und zwar wegen seines spezifischen Ge-

wichtes von oben nach unten. Dasselbe entwich vollkommen geruchlos. Ebenso brannte es mit vollkommen farbloser Flamme. Nach dem langsamen Ueberleiten von 12 l Gas gab die vorgeschaltete alkoholische Kalilauge noch keine Xanthogenreaktion.

Auch Benzol wird natürlich auf diese Weise aus dem Leuchtgase mit entfernt.

Zusammenfassung.

1. Das Leuchtgas lässt sich unter geeigneten Bedingungen durch blosses Erhitzen vollkommen entschwefeln. Der dabei entstehende Schwefelwasserstoff lässt sich leicht mit Bleiacetat entfernen.

Auch durch erhitzte Metalle werden die Schwefelverbindungen des Gases unter günstigen Umständen vollkommen zersetzt. Aller Schwefel wird hierbei von den Metallen zurückgehalten.

2. Von anderen Methoden erwies sich das Entschwefelungsverfahren von Trachmann und Pippig mittels alkoholischen Anilins als sehr wirksam, ebenso die Entschwefelung mittels alkoholischer Kalilauge.

3. Das Verfahren zur Bestimmung von Thiophen im Teerbenzol mittels Quecksilbersulfates oder Quecksilberacetates lässt sich nicht auf das Leuchtgas anwenden, da neben Thiophen noch andere Verbindungen des Gases mit den Quecksilbersalzen Niederschläge bilden, z. B. Aethylen und Acetylen. In geringem Masse tut dies auch Benzol.

4. Ein einmaliges Durchleiten durch flüssige Luft bewirkt nur die Kondensation der leichtest flüchtigen Bestandteile des Gases.

Bei längerer Abkühlung auf —191° tritt eine Verminderung des Gasvolumens um 34 % durch Kondensation ein.

5. Beim Schütteln von Thiophen und Schwefelkohlenstoff mit Quecksilbersulfat oder Quecksiberacetat verschwindet auch der Schwefelkohlenstoff zum grössten Teil. Die Bildung einer festen Lösung lässt sich vermuten. Der erhaltene graue Niederschlag lässt sich durch Erwärmen auf 100° vollkommen wieder von Schwefelkohlenstoff befreien.

6. Thiophen und Schwefelkohlenstoff reagieren beim Erhitzen unter Druck nicht miteinander.

7. Sowohl Quecksilberacetat als auch Quecksilbersulfat geben mit reinem Benzol bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade einen Niederschlag, der aber bei dem Sulfate viel grösser ist als bei dem Acetate. Auch tritt er bei ersterem nach kürzerer Zeit ein als bei letzterem.

Bei der Thiophenbestimmung in Benzol mittels Quecksilbersulfat erhält man oft etwas zu hohe Werte, die aber meist noch innerhalb der erlaubten Fehlergrenze liegen.

8. Ausgeglühte Holzkohle nimmt grosse Mengen Schwefelkohlenstoff und Thiophen auf. Leuchtgas lässt sich durch dieselbe vollkommen geruchlos machen.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium für angewandte Chemie. Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Rat Professor Dr. E. Beckmann

erlaube ich mir, auch an dieser Stelle für das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Privatdozenten Dr. K. Beck bin ich zu grossem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Bruno Armin Herrfurth, evang.-lutherischer Religion, wurde am 14. April 1874 in Kühren bei Wurzen als Sohn des verstorbenen Gutsbesitzers Karl Bernhard Herrfurth und seiner Gemahlin Auguste geb Dietze geboren. Ich besuchte zunächst die Volksschule daselbst, hierauf, nach dem Tode meines Vaters, das Progymnasium zu Leisnig, von wo ich dann auf das Kgl. Gymnasium zu Wurzen übersiedelte. 1891 trat ich in die Obertertia des Kgl. Realgymnasiums zu Döbeln ein, um diese Anstalt nach bestandener Reifeprüfung Ostern 1896 zu verlassen. Ich genügte hierauf meiner Militärpflicht und widmete mich alsdann auf den Universitäten Leipzig und Tübingen dem Studium der Naturwissenschaften, spez. der Chemie.